

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PROCESS FOR THE CONVERSION OF STEROLS CONTAINED IN VEGETABLE AND ANIMAL OILS AND FATS INTO THEIR FATTY ACID ESTERS

Patent number: DE2248921
Publication date: 1974-04-11
Inventor: BALTES J DR; MERKLE R DR
Applicant: HARBURGER OELWERKE BRINCKMANN
Classification:
- **international:** C07C169/60; C11C3/10; A23D3/00
- **european:** C11B3/02, C11C3/02, C11C3/04, A23D7/01S
Application number: DE19722248921 19721005
Priority number(s): DE19722248921 19721005

Also published as:

NL7312326 (A)
GB1405346 (A)
FR2202085 (A1)

Abstract not available for DE2248921

Abstract of correspondent: **GB1405346**

1405346 Modifying fats and oils HAR- BURGER OELWERKE BRINCKMAN & MERGELL 5 Sept 1973 [5 Oct 1972] 41845/73 Heading C5C Tree sterols contained in animal or vegetable oil or fat, e.g. fish-, soya- or sunflower oil are converted into corresponding fatty acid esters by adding to the oil or fat 1Å0 to 1Å1 equivalents (based on the free sterol content) of a fatty acid ester of a C 1 -C 4 monohydric aliphatic alcohol wherein the fatty acid contains 2 to 26 carbon atoms, and transesterifying the mixture at elevated temperature in the presence of alkali metal or alkali metal alcoholate with simultaneous removal of the monohydric alcohol. The fatty acid ester is preferably the methyl ester of a fatty acid derived from the oil or fat itself. Sterol may be added to the oil or fat before treatment to provide a substantial content of sterol fatty acid ester in the product.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑤②

Deutsche Kl.: 12 o, 25/02
23 d, 2
53 h, 1/01

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 248 921Aktenzeichen: P 22 48 921.0
Anmeldetag: 5. Oktober 1972
Offenlegungstag: 11. April 1974

Ausstellungspriorität: —

③⑩

Unionspriorität

③②

Datum: —

③③

Land: —

③①

Aktenzeichen: —

⑤④

Bezeichnung: Verfahren zur Umwandlung von in pflanzlichen und tierischen Fetten
enthaltenen Sterinen in ihre Fettsäureester

⑥①

Zusatz zu: —

⑥②

Ausscheidung aus: —

⑦①

Anmelder: Harburger Oelwerke Brinckmann & Mergell, 2100 Hamburg

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦②

Als Erfinder benannt: Baltes, J., Dr., 4401 Sendenhorst; Merkle, R., Dr., 2101 Glüsing

2248921

Harburger Oelwerke
Brinckmann & Mergell

(9725)

21 Hamburg 90

Postfach 61/62

Hamburg, 29. September 1972

Seehafenstraße 2

Verfahren zur Umwandlung von in pflanzlichen und tierischen
Fetten enthaltenen Sterinen in ihre Fettsäureester

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von in pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten enthaltenen Sterinen mit freien Hydroxylgruppen, sogenannter freier Sterine, in deren Fettsäureester mit Hilfe der Umesterung.

Pflanzliche und tierische Öle und Fette enthalten als natürliche Begleitstoffe Sterine, die teils in gebundener Form als Fettsäureester, teils in freier Form, d.h. mit freien Hydroxylgruppen, vorliegen. Nach ihrer Herkunft unterscheidet man zwischen Phytosterinen und Zoosterinen. Der wichtigste Vertreter der letztgenannten Gruppe ist das Cholesterin. Weit verbreitete Phytosterine sind Sitosterine, Stigmasterine, Brassicasterin und Campesterin. Eine weitere Gruppe bilden die besonders in Pilzen, Hefen und niederen Pflanzen vorkommenden Mycosterine,

von denen Ergosterin als bedeutendster Vertreter gilt. In jüngster Zeit wurde Cholesterin auch in verschiedenen pflanzlichen Fetten und Ölen aufgefunden, so daß die obige, hergebrachte Einteilung nur mit gewissen Einschränkungen gültig ist.

Einige Angaben über typische Steringehalte der wichtigsten Öle und Fette sind nachstehend zusammengestellt.

	mg Sterine in 100 g		
	<u>gesamte</u>	<u>freie</u>	<u>gebundene</u>
Schweineschmalz	75-125	75-125	0 - 1
Rindertalg	75	72	3
Fischöl (peruanisch)	340	170	170
Lebertran	515	272	243
Cocosöl	80	63	17
Sojaöl	320	210	110
Sonnenblumenöl	330	200	130
Erdnussöl	250	195	55
Rapsöl	345	50	295

Es ist bekannt, daß sich bei der Verarbeitung von Speiseölen und -fetten deren Sterine in unerwünschter Weise verändern können, wovon in erster Linie die freien Sterine betroffen werden, während Veränderungen der Sterinfettsäureester nicht oder nur in ganz geringem Umfange eintreten. Bei der im Zuge der Raffination

von Rohfetten gewöhnlich vorgenommenen Bleichung bewirken aktivierte Bleicherden u.a. Dehydratisierungen an freien Sterinen und damit die Bildung entsprechender Folgeprodukte.

Aus Cholesterin z.B. entstehen so Di-(cholesten-(5)-yl-(3 β)-äther (Dicholesteryläther) und 3,5-Cholestadien. Aus β -Sitosterin, Stigmasterin und Brassicasterin bilden sich ebenfalls die entsprechenden Diäther und Kohlenwasserstoffe. Daneben konnten weiter polare und apolare Folgeverbindungen nachgewiesen werden, deren Identifizierung noch aussteht. Auch bei der Fetthärtung kann die Hydrierungsreaktion zu irreversiblen Nebenreaktionen an freien Sterinen und damit zur Entstehung unerwünschter Folgeprodukte führen, wie Cholestanol (Dihydrocholesterin), Coprostanon, Coprostanol, Epicholestanol u.a.

In diesem Zusammenhang wurde schon vorgeschlagen, die in Ölen und Fetten enthaltenen freien Sterine vor der Härtung mit an sich bekannten Veresterungsmitteln, wie organischen Monocarbonsäuren, -säureanhydriden oder -säurechloriden zu verestern (siehe DT-OS 1 617 035). Die ungünstigen Arbeitsbedingungen dieser Behandlungsweise, nämlich hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten und korrodierende Eigenschaften der Veresterungsmittel bzw. -katalysatoren, dürften aber einer praktischen Anwendung entgegenstehen.

Es ist seit langem bekannt, daß Phytosterine und deren Ester bei Zusatz zu pflanzlichen Ölen eine starke hypocholesterinämische Wirkung, d.h. eine Verminderung des Blutcholesterinspiegels oder eine Hemmung der Bildung von Blutcholesterin entfalten. Voraussetzung für diese Wirkung ist jedoch ein höherer Gehalt an den genannten Sterinen, als er in natürlichen Ölen und Fetten gewöhnlich anzutreffen ist. Bei etwa 0,5 % übersteigenden Steringehalten bleiben aber Öle bei Zimmertemperatur nicht blank, sondern sind trübe, da diese Sterine in Öl ziemlich schwer löslich sind. Damit vermindert sich der Gebrauchswert derartiger Öle, z.B. als Salatöle, zur Majonnaisenherstellung und anderen Zwecken, entscheidend. Es wurde deshalb vorgeschlagen, zu diesem Zwecke statt der freien Phytosterine deren Fettsäureester zu verwenden, die in Ölen bei Zimmertemperatur leicht löslich sind und daher Gehalte von 0,5 bis 10 Gew.% Sterinen in Form ihrer Ester ermöglichen (siehe DT-OS 2 035 069). Gemäß diesem Vorschlag werden die benötigten Sterinester aus freien Sterinen durch Veresterung mit organischen Monocarbonsäuren hergestellt, nachdem die freien Sterine aus Ölen und Fetten oder anderen natürlichen Quellen auf bekannte Weise gewonnen wurden. Diese Arbeitsweise ist natürlich recht umständlich und aufwendig.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, in pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten enthaltene freie Sterine auf einfache und wirk-

same Weise vor möglichen Veränderungen während der Verarbeitung zu schützen und ebenso höhere Anteile zugesetzter freier Sterine in eine leicht lösliche Form zu überführen. Es wurde gefunden, daß beiden Forderungen mit Hilfe einer abgewandelten Form des Umesterungsverfahrens entsprochen werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Umwandlung von in pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten enthaltenen freien Sterinen in deren Fettsäureester durch Umesterung in homogener Phase und bei höherer Temperatur in Gegenwart von Alkalialkoholaten oder Alkalimetallen als Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man sterinhaltigen pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und Fetten, bezogen auf ihren Gehalt an freien Sterinen, 1,0 bis 1,1 Äquivalent Fettsäureester einwertiger, aliphatischer Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zusetzt und das Gemisch unter gleichzeitiger Entfernung der freiwerdenden, einwertigen Alkohole Umesterungsbedingungen unterwirft.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß behandelten Öle und Fette zur Herstellung von gehärteten (hydrierten) Fetten. Die erfindungsgemäß behandelten pflanzlichen Öle können ferner als Salatöle, zur Herstellung von Majonaisse und als Bestandteil von Fettmischungen zur Herstellung von Margarine Verwendung finden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in pflanzlichen und tierischen Fetten enthaltene freie Sterine quantitativ in ihre Fettsäureester umgewandelt, und zwar unabhängig von der Höhe des Gehaltes an freien Sterinen, so daß auch Zusätze von freien Sterinen einbezogen werden. Bei der üblichen Umesterung von Speisefetten hingegen, bei der bekanntlich - von Katalysatoren abgesehen - ohne Zusätze gearbeitet wird, werden freie Sterine nur teilweise in ihre Fettsäureester übergeführt. Ein besonderer Vorteil der Erfindung, der vor allem bei höheren Gehalten an freien Sterinen zutage tritt, besteht darin, daß die Verfahrensprodukte praktisch frei von Partialglyceriden, besonders Diglyceriden, sind, die bei Nichtverwendung von Fettsäuremonoestern, d.h. bei der üblichen Umesterung von Speisefetten, in einer dem Gehalt an freien Sterinen äquivalenten Menge entstehen. Partialglyceride enthaltende Öle und Fette aber haben für verschiedene Verwendungszwecke bekanntlich nachteilige Eigenschaften.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Fettsäuremonoester sind durch Alkoholyse von Ölen und Fetten oder durch Veresterung von Fettsäuren mit Methanol, Äthanol, Propanolen oder Butanolen leicht zugänglich. Verwendet man die dem zu behandelnden Öl oder Fett entsprechenden Monoester (Ester ihrer Gesamtfettsäuren), so bleiben die Fettsäurespektren des jeweiligen Ausgangsmaterials und Verfahrensproduktes gleich. Selbstverständlich sind auch Monoester einzelner Fettsäuren oder Fett-

säuregemische abweichender Zusammensetzung brauchbar. Unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist 1 Mol freies Sterin bzw. Steringemisch äquivalent 1 Mol Fettsäuremonoester bzw. Fettsäuremonoestergemisch, woraus sich die zuzusetzenden Anteile an Fettsäuremonoester leicht errechnen lassen.

Die erfindungsgemäß zu behandelnden Rohöle und fette werden zunächst in üblicher Weise entschleimt, entsäuert und getrocknet; nach Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird sodann zwecks Entfernung des Katalysators ausgiebig mit Wasser gewaschen, mit geringen Mengen (ca. 0,5 Gew.%) aktivierter Bleicherde behandelt und anschließend desodoriert. Überschüssiger, nicht umgesetzter Fettsäuremonoester wird durch die Desodorisierung entfernt. Bei anschließend zu hydrierenden Ölen und Fetten können Bleichung und Desodorisierung auch nach der Härtung vorgenommen werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen geschlossene, evakuierbare Rührwerksbehälter, die außer mit Heiz- und Kühlvorrichtungen und den üblichen Armaturen mit einem Anschluß zur Einleitung von Stickstoff versehen sind. Nach Einfüllen des zu verarbeitenden Öles oder Fettes und des Fettsäuremonoesters, gegebenenfalls nach Zugabe von freiem Sterin, wird der fein zu verteilende Katalysator (ca. 0,2 Gew.% Alkalialkoholat oder 0,02 Gew.% Alkalimetall) bei laufendem Rührwerk eingebracht und darauf unter Evakuieren bis auf ein Endvakuum von unter 20 mm

Hg auf 90 bis 160°C, vorzugsweise auf 120 bis 125°C, aufgeheizt. Gleichzeitig wird ein schwacher Stickstoffstrom bis zur Beendigung des Prozesses eingeleitet, um die Entfernung des freiwerdenden, einwertigen Alkohols und damit die Reaktion in Richtung auf den erstrebten Endzustand zu beschleunigen. Dieser ist bei nativen Ölen und Fetten gewöhnlich nach 1 bis 2 Stunden erreicht. Höhere Sterinzusätze bedingen längere Reaktionszeiten bis zu maximal 6 Stunden. Das Verfahren kann auch in kontinuierlicher bzw. halbkontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt werden.

Da die eingangs genannten freien Sterine mit Digitonin aus ihren Lösungen als Digitonide ausgefällt werden, geringste Strukturveränderungen aber diese Fällbarkeit aufheben, kann die quantitative Bestimmung des gesamten und des freien Sterins, aus deren Differenz sich das gebundene Sterin errechnet, zur analytischen Kontrolle des Verfahrens und seiner Produkte herangezogen werden. Zur Ermittlung des Gehaltes an gesamten Sterinen wird das betreffende Fett zunächst verseift und aus der Seifenlösung das Unverseifbare mit Äther oder Petroläther extrahiert. Aus der Lösung des so erhaltenen Unverseifbaren werden die Sterine, die nunmehr sämtlich in freier Form vorliegen, mit Digitonin (ebenfalls in Lösung) gefällt, abgetrennt und abgewogen. Zur Bestimmung der freien Sterine wird ein aliquoter Teil des Fettes ohne Verseifung gelöst und mit einer Digitoninlösung versetzt. Hierbei fallen nur die in der Fettprobe ent-

haltenen freien Sterine aus, die dann wie oben isoliert werden. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ergibt den Gehalt des Fettes an gebundenen (in Esterform vorliegenden) Sterinen. Dies entspricht der Methode von M. Klostermann und H. Opitz, beschrieben im Handbuch der Lebensmittelchemie, Berlin 1969, Springer Verlag, Band IV: Fette und Lipide, Seite 781. Natürlich können auch die bekannten dünn-schichtchromatografischen Methoden benutzt werden. Auf diesem Wege sind auch etwaige Zer-setzungsprodukte der Sterine nachweisbar, die sich während der angegebenen Verarbeitung bilden können. Zur Prüfung auf Partial-glyceride dient die DGF-Einheitmethode C-V17 (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart), aus der etwaige Gehalte an Diglyceriden errechnet werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich auf alle industriell zu verarbeitenden Öle und Fette anwendbar und ge-währleistet einen sicheren Schutz vor Veränderungen der Sterine, sei es im Zuge der Verarbeitung durch Bleichung und Härtung, sei es bei der Verwendung. Hier sind insbesondere autoxydative Veränderungen zu nennen, gegenüber denen freie Sterine bekannt-lich empfindlicher sind als ihre Ester.

Erfindungsgemäß vorbehandelte, gebleichte und gehärtete Fette finden als Koch-, Brat- und Backfette (shortenings) sowie zur

Herstellung von Margarine Verwendung. Für eine Anreicherung mit freien Sterinen und deren anschließender Umwandlung in Fettsäureester kommen in erster Linie pflanzliche Öle, wie Sojaöl, Sonnenblumenöl, Maisöl, Rapsöl u.ä. in Betracht. Mit Gehalten von bis zu 10 Gew.% an Sterinen in Form ihrer Ester behalten diese Öle bei Zimmertemperatur ein blankes Aussehen. Sie können als Salat- und Fritieröle, zur Herstellung von Majonaisse und als Bestandteile von Margarine-Fettmischungen verwendet werden. Ihre Vorteile beruhen auf der Stabilität der enthaltenen Sterinester und betreffen daher in erster Linie ihre ernährungsphysiologischen Eigenschaften.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Jeweils 1000 g entschleimtes, entsäuertes und getrocknetes Fischöl (peruanisch), Sojaöl oder Sonnenblumenöl wurden mit etwa der stöchiometrisch 1,05-fachen Menge der Methylester ihrer Gesamtfettsäuren, berechnet nach dem Gehalt an freien Sterinen, sowie mit je 0,2 Gew.% Natriummethylat (pulverförmig) unter Rühren bei einem Vakuum von 5 mm Hg auf 120°C erhitzt und 2 Stunden lang unter Durchleiten eines schwachen Reinstickstoffstromes bei dieser Temperatur gehalten. Sodann wurde auf 90°C gekühlt, zur Entfernung des Katalysators dreimal mit

je 1/4 l destilliertem Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit je 0,5 Gew.% aktivierter Bleicherde 20 Minuten lang behandelt. Nach Abfiltrieren der Bleicherde wurde 4 Stunden lang im Vakuum bei 5 mm Hg und 200°C in üblicher Weise desodoriert.

Die Verfahrensprodukte wurden sodann im Autoklaven unter Verwendung eines Nickel-Kieselgur-Katalysators in einer Menge von 0,2 Gew.% Nickel, berechnet auf die jeweilige Ölmenge, bei 180°C hydriert, bis Produkte mit einem Schmelzpunkt von 40°C erhalten wurden.

Zu Vergleichszwecken wurden gleiche Mengen der genannten entschleimten, entsäuerten und getrockneten Öle in derselben Weise gebleicht, desodoriert und hydriert.

Die Zusätze an Fettsäuremethylester sowie die Gehalte an Sterinen in Abhängigkeit von der Behandlungsweise sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Darin bedeuten:

- a) entschleimtes, entsäuertes, getrocknetes Öl (Ausgangsmaterial);
- b) mit Fettsäuremethylester umgeestertes (erfindungsgemäß behandeltes), gebleichtes, desodoriertes Öl;
- c) wie unter b) behandeltes und hydriertes Öl;
- d) gebleichtes, desodoriertes Öl;
- e) hydriertes Öl.

Tabelle

Ölart	Fettsäuremethyl- ester in Gew.%	Behand- lungsart	mg Sterine in 100 g		
			gesamte	freie	gebundene
Fischöl	-	a)	345	175	170
	0,15	b)	342	2	340
	0,15	c)	340	2	338
	-	d)	132	12	120
	-	e)	250	88	162
Sojaöl	-	a)	325	205	120
	0,20	b)	321	1	320
	0,20	c)	309	1	310
	-	d)	160	45	115
	-	e)	233	118	115
Sonnen- blumenöl	-	a)	325	195	130
	0,20	b)	320	1	320
	0,20	c)	305	1	304
	-	d)	220	102	118
	-	e)	248	116	122

Die Hydroxylzahlen aller Produkte lagen um den Wert 1, was einem Gehalt von etwa 1 Gew.% Diglyceriden entspricht.

Demnach sind durch die erfindungsgemäße Behandlung der bezeichneten Öle deren freie Sterine praktisch vollständig in ihre Ester umgewandelt worden. Gleichzeitig geht aus den Versuchen hervor, daß die Gehalte an gebundenen Sterinen (Sterinestern)

durch Bleichung und Hydrierung nur unwesentlich verringert werden, irgendeine Strukturänderung also nicht stattgefunden hat. Im Gegensatz dazu sind die Gehalte insbesondere an freien Sterinen der nicht erfindungsgemäß behandelten Öle bei der weiteren Verarbeitung beträchtlich abgesunken, was vermutlich zu einem wesentlichen Teil auf deren Strukturänderungen zurückzuführen ist.

Beispiel 2

In 1000 g entschleimten, entsäuerten, getrockneten und entwachsenen Sonnenblumenöls wurden 50 g β -Sitosterin (rein, Handelspräparat) und 42 g Sonnenblumenölfettsäureäthylester, entsprechend dem 1,1-fachen der berechneten stöchiometrischen Menge, unter Erwärmen gelöst. Das Gemisch wurde sodann unter den Bedingungen des Beispiels 1 unter Ausdehnung der Reaktionszeit auf 6 Stunden umgeestert. Nach Auswaschen des Katalysators, Trocknen und Desodorisieren wurde ein hellgelbes Öl erhalten, das nach Winterisieren, d.h. nach Abtrennung der bei 5 bis 7°C abgeschiedenen Triglyceride, die praktisch frei von Sterinestern waren, bei Aufbewahren im Kühlschrank blank blieb. In 100 g des Öles waren 4,84 g Gesamtsterine und 4,82 g gebundene Sterine in Form ihrer Ester enthalten, was fast genau der theoretisch berechneten Menge entsprach. Die Hydroxylzahl des Öles betrug 0,8, rechnerisch entsprechend 0,7 Gew.% Diglyceride.

In gleicher Weise wurde ein Gemisch aus Sojaöl mit 9,8 Gew.% Cholesterin und 8,0 Gew.% Sojaölfettsäureäthylester behandelt. Das Öl enthielt 10,1 Gew.% Cholesterin als Ester gebunden, war praktisch frei von Diglyceriden und blieb nach Winterisieren beim Aufbewahren im Kühlschrank blank.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von in pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten enthaltenen freien Sterinen in ihre Fettsäureester durch Umesterung in homogener Phase und bei höherer Temperatur in Gegenwart von Alkalialkoholaten oder Alkalimetallen als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man sterinhaltigen pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und Fetten, bezogen auf ihren Gehalt an freien Sterinen, 1,0 bis 1,1 Äquivalent Fettsäureester einwertiger, aliphatischer Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen zusetzt und das Gemisch unter gleichzeitiger Entfernung der freiwerdenden, einwertigen Alkohole Umesterungsbedingungen unterwirft.
2. Verwendung der nach Anspruch 1 behandelten Öle und Fette zur Herstellung von gehärteten (hydrierten) Fetten.
3. Verwendung der nach Anspruch 1 behandelten pflanzlichen Öle als Salatöle, zur Herstellung von Majonaisse und als Bestandteil von Fettmischungen zur Herstellung von Margarine.

ugs:kö

